

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(2)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08F 279/02, 287/00</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/18666</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>20. Juni 1996 (20.06.96)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP95/04810</b>  (22) Internationales Anmeldedatum: <b>7. December 1995 (07.12.95)</b>		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: <b>P 44 45 139.3 17. December 1994 (17.12.94) DE</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>LOTH, Wolfgang [DE/DE]; Weinstrasse Süd 58, D-67098 Bad Dürkheim (DE). WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE).</b>			
(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>			

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING IMPACT-RESISTANT MODIFIED POLYSTYRENE MOLDING COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHLAGZÄH MODIFIZIERTEN POLYSTYROL-FORMMASSEN

(57) Abstract

The invention pertains to a process for producing impact-resistant modified polystyrene molding compounds by continuous anionic polymerization of styrene monomers in the presence of a rubber in a single reaction zone, wherein a styrene solution containing as rubber a styrene-butadiene block rubber or a mixture of a styrene-butadiene block rubber with a polybutadiene rubber, the styrene content of which, relative to the rubber or rubber mixture, is between 10 and 90 wt %, is fed to a reaction mixture, the polymer content of which is above the phase inversion point. The invention also pertains to a molding compound produced by this process and its use in manufacturing sheets and moldings.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Polystyrol-Formmassen durch kontinuierliche anionische Polymerisation von Styrolmonomeren in Gegenwart eines Kautschuks in einer einzigen Reaktionszone, indem man kontinuierlich eine Styrol-Lösung, die als Kautschuk einen Styrol-Butadien-Blockkautschuk oder eine Mischung eines Styrol-Butadien-Blockkautschuks mit einem Polybutadien-Kautschuk enthält, deren Styrolgehalt, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Kautschuks bzw. der eingesetzten Kautschukmischung, zwischen 10 und 90 Gew.-% liegt, einem Reaktionsgemisch zuführt, dessen Polymergehalt oberhalb des Phaseninversionspunkts liegt, sowie Formmasse, wie sie nach diesem Verfahren erhalten wird, und deren Verwendung zur Herstellung von Folien und Formkörpern.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Polystyrol-Formmassen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Polystyrol-(Polyvinylaromat-)Formmassen durch kontinuierliche anionische Polymerisation von Styrolmonomeren in

10 Gegenwart eines Kautschuks in einer einzigen Reaktionszone.

Es ist das technisch übliche Verfahren, schlagzäh modifizierte Polystyrol-Formmassen durch radikalische Polymerisation von Styrol in Gegenwart des zur Modifizierung eingesetzten Kautschuks 15 in mehrstufigen Anlagen, d.h. einer Folge von Rührkesseln und/ oder Turmreaktoren herzustellen (DE-A-1 770 392; DE-A-40 46 718; US-Patente 2 727 884; 3 903 202), damit die sog. Phaseninversion unter kontrollierten Bedingungen ablaufen kann. Die Phasen- 20 inversion findet statt, wenn der Umsatz der Reaktionsmischung die Konzentration des Kautschuks in der Lösung überschreitet. Um eine hohe Kautschukeffizienz zu erzielen, ist man bestrebt, den kautschuhhaltigen Monomerzulauf einem Reaktionsgemisch zuzuführen, dessen Umsatz unterhalb des Phaseninversionspunktes liegt. Erst 25 im zweiten und ggf. weiteren Schritten, d.h. Reaktionszonen wird der Umsatz weiter gesteigert. Hierin liegt ein wesentlicher Grund für die Herstellung von schlagzähnen Formmassen in Polymerisationskaskaden.

Die radikalische Polymerisation hat den Nachteil, daß flüchtige 30 Bestandteile (Restmonomer und niedermolekulare Oligomere) trotz teilweise aufwendiger Entgasungsprozesse in den Formmassen zurückbleiben und wegen des Geruchs und physiologischer Bedenken zur Beanstandung führen bzw. den Erweichungspunkt absenken.

35 Es ist ebenfalls bekannt, Styrol anionisch mittels Initiatoren vom Lithium-Alkyl-Typ zu polymerisieren (EP 176 611; US-P 3 035 033). Dieses Verfahren wird aber technisch als zu aufwendig nicht zur Herstellung von Styrol-Homopolymeren eingesetzt. Nach diesem 40 Verfahren kann man außerdem nur unmodifiziertes Polystyrol erhalten. Die herstellbaren Formmassen wären auch zu spröde und für eine Reihe von Anwendungen ungeeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zu finden, mit dem man zähmodifizierte thermoplastische Form- 45 massen herstellen kann, die praktisch frei von Restmonomeren und

niedermolekularen, insbesondere cyclischen Oligomeren (Dimere und Trimere vom Typ des Phenyltetralins) sind.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man in einem Verfahren der 5 eingangs genannten Art die Polymerisation oberhalb des Phaseninversionspunktes vornimmt, indem man kontinuierlich eine kautschukhaltige Styrol-Lösung einem Reaktionsgemisch zuführt, dessen Polymergehalt oberhalb des Phaseninversionspunkts liegt und als Kautschuk einen Styrol-Butadien-Blockkautschuk oder eine Mischung 10 eines Styrol-Butadien-Blockkautschuks mit einem Polybutadien-Kautschuk einsetzt, dessen bzw. deren Styrolgehalt, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Kautschuks bzw. der eingesetzten Kautschukmischung, zwischen 10 und 90 Gew.-% liegt.

15 Die Blockcopolymerivate selbst enthalten 5 bis 95, vorzugsweise 15 bis 85 Gew.-% Einheiten des Dienens und entsprechend 95 bis 5, vorzugsweise 85 bis 15 Gew.-% Styrol.

Was unter Phaseninversion und Phaseninversionspunkt zu verstehen 20 ist, ist ausführlich in der Fachliteratur beschrieben (vgl. z.B. G.E. Molau u. H. Keskula; J. Polym. Sci. A-1, 1595 (1966) oder Angew. Makromol. Chemie 58/59, 175 (1977)). Selbstverständlich findet Phaseninversion auch bei der anionischen Polymerisation statt, soweit die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aus 25 Styrolmonomer, Kautschuk und Styrolpolymer den Verhältnissen bei der radikalischen Polymerisation entspricht.

Als Blockkautschuke eignen sich Styrol-Butadien-Blockkautschuke, die Blöcke bzw. Blockfolgen des Aufbaus (S-B)<sub>n</sub> aufweisen, wobei n 30 für eine ganze Zahl von 1 oder mehr, bevorzugt 1 bis 10, und S für einen Styrolpolymerblock bzw. allgemein, einen Polymerblock einer vinylaromatischen Verbindung und B für einen Poly(buta)dienblock steht und lineare Blockcopolymere des Typs S-B-S und B-S-B.

35 Anstelle von Styrol können auch alpha-Methylstyrol, p-Methylstyrol, t-Butylstyrol oder 1,1 -Diphenylethylen bzw. Blöcke aus Mischungen der genannten Monomeren dienen.

40 Als Komponente B eignen sich Polymere insbesondere von Butadien, ferner 2,3-Dimethylbutadien, Isopren, Piperylen oder Hexadien-1,3 sowie deren Mischungen.

Die Übergänge zwischen den Blöcken können sowohl scharf getrennt 45 wie verschmiert sein. Das Gesamt-Molekulargewicht der Blockcopolymeren kann im Bereich von 50 000 bis 500 000, vorzugsweise zwischen 100 000 und 350 000 liegen, gemessen mittels Gelpermea-

## 3

tions-Chromatografie (GPC) als Wert  $M_p$  (Peakmaximum) unter Verwendung von Eichstandards auf Polystyrolbasis. Ganz besonders geeignet sind auch Blockcopolymerisate geeignet, die Blöcke aus statistisch ("randomized") verteilten Styrol- und Butadien-Einheiten 5 enthalten, wobei solche (S/B)-Blöcke sowohl zusätzlich zu wie anstelle von S- wie von B-Blöcken der vorstehend genannten Art treten können. Mit dieser Art von Blockcopolymeren lassen sich schlagzähe und zugleich transparente Formmassen herstellen.

10 Sofern man auf Transluzenz oder Transparenz verzichtet, kann man anstelle der reinen Blockcopolymeren auch Mischungen aus Polydienen und Blockcopolymeren einsetzen, vorausgesetzt, daß das Polydien aus demselben Monomerbaustein aufgebaut ist wie der Weichkomponentenblock im Blockcopolymeren. Entsprechend sollte die 15 Hartkomponente des Blockcopolymeren mit demselben Monomerbaustein polymerisiert sein wie die Matrix der Formmasse.

Zur Herstellung von witterungsbeständigen und schlagzäh modifizierten Polymeren ist es zweckmäßig, die aliphatischen C=C-Doppelbindungen zu hydrieren. Dies kann nach bekannten Methoden geschehen, wie es z.B. in der Europäischen Patentschrift 475 461 20 und den US-Patentschriften 4 656 230 oder 4 629 767 beschrieben ist.

25 Für die erfindungsgemäßen Polymermassen werden die Blockkautschuke oder die Mischungen aus Polydienen und Blockkautschuken in einer solchen Menge eingesetzt, daß der Dienanteil im Endprodukt im Bereich von 2 bis 50, vorzugsweise von 4 bis 35 Gew.-% liegt.

30 Die genannten Blockkautschuke oder Mischungen aus Polydienen und Blockkautschuken liegen in der thermoplastischen Formmasse dispers verteilt in Form kleiner Partikel (mittlerer Durchmesser 0,1 bis 15 µm) vor, während die die kohärente Phase (die Matrix) aus 35 Styrolpolymeren aufgebaut ist.

Als Styrolpolymere für die Matrix eignen sich alle anionisch polymerisierbaren aromatischen Vinylverbindungen. Als Beispiele seien genannt Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylxylol, t-Butylstyrol, Vinylnaphthalin und 1,1-Diphenylethylen sowie 40 deren Mischungen.

Die genannten Monomeren werden zweckmäßig in einem Lösungsmittel umgesetzt, das wie allgemein bekannt, nicht mit dem zur Auslösung 45 der Polymerisation üblicherweise verwendeten metallorganischen Initiator reagieren darf.

## 4

Generell eignen sich daher sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenwasserstoffe. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylool.

## 5

Die Polymerisation wird mittels metallorganischer Verbindungen initiiert, wie bei einer nach anionischem Mechanismus ablaufenden Polymerisation üblich. Bevorzugt werden Verbindungen der Alkali-metalle, insbesondere des Lithiums. Beispiele für Initiatoren sind Methyllithium, Ethyllithium, Propyllithium, n-Butyllithium, sek.-Butyllithium und tert.-Butyllithium. Die metallorganische Verbindung wird in der Regel als Lösung in einem Kohlenwasserstoff zugesetzt. Die Dosierung richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht des Polymeren, liegt aber in der Regel im Bereich von 0,002 bis 5 Mol-Gew.-%, wenn man sie auf die Monomeren bezieht.

Um ein konstantes Molekulargewicht der Matrix zu erzeugen, ist es zweckmäßig, nach dem Lösen des Kautschuks die Lösung mit Butyllithium unter Verwendung eines Indikators wie z.B. 1,1-Diphenylethylen auszutitrieren, d.h. Spuren von Wasser o.ä. zu entfernen, bevor die eigentliche Umsetzung beginnt.

Zur Erzielung höherer Polymerisationsgeschwindigkeit können geringe Mengen polarer, aprotischer Lösungsmittel als Cosolvans zugesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Diethylether, Diisopropylether, Diethylenglycoldimethylether, Diethylenglycoldibutylether oder insbesondere Tetrahydrofuran. Das polare Cosolvans wird dem unpolaren Lösungsmittel bei dieser Verfahrensvariante in der Regel in einer geringen Menge von ca. 0,5 bis 5 Vol-% zugesetzt. Besonders bevorzugt ist Tetrahydrofuran (THF) in einer Menge von 0,1 bis 0,3 Vol-%.

Die Polymerisationstemperatur kann zwischen 0 und 130°C liegen. Bevorzugt sind Temperaturen von 50 bis 90°C. Zweckmäßig wird unter isothermen Bedingungen, d. h. im wesentlichen bei konstanter Temperatur polymerisiert.

Charakteristisch für das erfundungsgemäße Polymerisationsverfahren ist es, daß keine Phaseninversion stattfindet, da der Feststoffgehalt im Reaktor immer oberhalb des Phaseninversionspunktes liegt. Die zulaufende Kautschuklösung wird vielmehr sofort nach Eintritt in den Reaktor in der kohärenten Phase des Matrixpolymers verteilt.

## 5

Dementsprechend muß der Umsatz des Monomeren, welches die Hartmatrix aufbaut, als Faustregel mindestens 3 Gew.-% größer sein als die Kautschukkonzentration im Monomerzulauf. Vorzugsweise werden während der kontinuierlichen Polymerisation Feststoff-  
5 gehalte von mehr als 40 Gew.-% eingestellt.

Als Polymerisationsreaktor eignen sich Rührkessel mit Anker- oder Kreuzbalkenrührer, wobei die Polymerisationswärme über außenliegende Wärmetauscher oder durch Siedekühlung entfernt wird. Geeignet sind aber auch sog. Schleifenreaktoren, die als Rohrbündelreaktoren oder sog. statische Mischer (Rohrstrecken mit Einbauten aus Blechstreifengeweben o.ä.) ausgebildet sein können.  
10

Die aus dem Reaktor austretende Polymerlösung wird zweckmäßig ebenfalls über einen statischen Mischer geführt, der einerseits als kurze Verweilzeitzone dient, um Spuren von restlichen Monomeren abreagieren zu lassen und der andererseits dazu dient, wenn unmittelbar vorher eine einschlägig wirksame Verbindung zugesetzt wurde, die lebenden Kettenenden abzubrechen und ggf. Hilfsmittel  
20 wie Gleitmittel, Antistatika Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Füllstoffe etc. beizumischen oder auch, um z. B. Peroxide einzumischen, die bei einer nachfolgenden Erhitzung (wie sie in der nachgeschalteten Entgasungszone auftritt) eine Vernetzung der Kautschukpartikel bewirken.  
25

Als Mittel zur Terminierung der Kettenenden dienen protonenaktive Substanzen wie Carbonsäuren, Alkohole, Phenole, Thioverbindungen, Sulfon- oder Phosphonsäuren, Mineralsäuren und insbesondere Wasser und Kohlendioxid.  
30

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich daraus, daß man Produkte mit Restmonomergehalten von weniger als 30 ppm erhält und daß diese thermoplastischen Formmassen keine Oligomeren (Dimere und Trimere vom Typ der Phenyltetralinderivate)  
35 enthalten. Die Möglichkeit, zähmodifizierte Thermoplaste in nur einer einzigen Reaktionszone herzustellen, bietet zudem wirtschaftliche Vorteile.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Formmassen können mit den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung bearbeitet werden, also z.B. durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen oder Sintern; besonders bevorzugt werden aus dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formmassen Formteile durch Spritzgießen hergestellt.  
45

## 6

- Die Formmassen können auch zur Abmischung mit anderen verträglichen Polymeren verwendet werden. Beispielsweise eignen sich besonders die nach diesem Verfahren hergestellten schlagzähnen Polystyrolformmassen zur Abmischung mit Polyphenylenether sowie zur Herstellung von flammgeschützten Produkten, wobei als Flammeschutzmittel sowohl die üblichen Halogen- wie Phosphorverbindungen sowie Phosphazene oder Triazene (z.B. Melamin) geeignet sind.
- 10 Die in den folgenden Beispielen eingesetzten Lösungsmittel wurden über Aluminiumoxid getrocknet. Die eingesetzten Monomeren wurden i. V., das verwendete 1,1-Diphenylethylen wurde über n-Butyllithium destilliert.

## 15 Beispiel 1

- Ein Styrol-Butadien-Zweiblockkautschuk mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von 180 000 wurde in Cyclohexan gelöst, sodaß eine 20-%ige Lösung erhalten wurde. Die Verunreinigungen wurden mit einer 20 1-%igen Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan und mit 1,1-Diphenylethylen als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung austitriert.
- Stündlich wurde eine Lösung von 2,8 l Styrol und 1,75 l der Kautschuklösung in 1 l Cyclohexan sowie 110 ml einer 1 gew.-%igen 25 Lösung von sec. Butyllithium in Cyclohexan kontinuierlich einem 10 l-Reaktor zugeführt und bei 80°C polymerisiert. Der Umsatz betrug 99,5 Gew.-%. Die Polymerlösung wurde kontinuierlich aus dem Reaktor ausgetragen und über einen statischen Mischer, in dem man der Polymerlösung eine wässrige Kohlensäurelösung im Überschuß 30 (bezogen auf den eingesetzten Initiator) zusetzte, einem Entgasungsextruder zuführte, auf dem die Polymerlösung bei 220°C entgast wurde.

## Beispiel 2

- 35 Ein Blockkautschuk vom Typ S-(S/B)-S mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 142\ 000$  und einem Butadiengehalt von 45 Gew.-% wurde in Cyclohexan gelöst und die Verunreinigungen mit n-Butyllithium austitriert. Die Konzentration der Lösung betrug 25 Gew.-%. (Mit 40 (S/B) wird - vgl. oben - ein statistisch aufgebauter Mittelblock bezeichnet).

Stündlich wurden 5,3 l Styrol, 3,6 l Kautschuklösung, 1,0 l Cyclohexan und 180 ml sec. Butyllithiumlösung in Cyclohexan kontinuierlich in einen 10-l Reaktor gepumpt und bei 88°C polymerisiert. Der Feststoffgehalt betrug 55,9 Gew.-%.

7

Der aus dem Reaktor austretende Polymerstrom wurde im statischen Mischer wie in Beispiel 1 mit einem Gemisch von CO<sub>2</sub> und Wasser versetzt und auf einem Extruder bei 240°C unter Zusatz von 2 Gew.-% Paraffinöl, bezogen auf die zu erwartende Menge an Polymerat, entgast.

### Beispiel 3

Ein Dreiblockkautschuk vom Typ S/DPE-B-S/DPE mit zwei außenliegenden, statistisch aufgebauten Blöcken aus Styrol und 1,1-Diphenylethylen (DPE-Gehalt im S/DPE-Block = 30 Gew.-%) einem mittleren Polybutadienblock (Polybutadiengehalt = 35 Gew.-%) und einem Molekulargewicht M<sub>n</sub> = 230 000 wurde in Methylcyclohexan gelöst. Die 15 Gew.-%ige Lösung wurde durch Titration mit sec. - 15 Butyllithium von Verunreinigungen befreit.

120 Teile der obigen Kautschuklösung, 70 Teile Styrol und 30 Teile 1,1 -Diphenylethylen wurden gemischt und mit einer Geschwindigkeit von 4 l/h in den 10 l-Reaktor gepumpt. Getrennt 20 hiervon wurden 75 ml/h einer 1 gew.-%igen Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan zudosiert. Die Polymerisationstemperatur wurde auf 75°C gehalten. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben.

### 25 Beispiel 4

Der Kautschuk aus Beispiel 1 wurde wie folgt hydriert.

10 l der 20 Gew.-%igen Kautschuklösung in Cyclohexan wurden mit 1 30 g Nickelacetylacetonat und 2 g Triethylaluminium versetzt und bei 90°C in einem Autoklaven unter einem Wasserstoffdruck von 20 bar hydriert. Der Kautschuk wurde in Methanol gefällt und scharf getrocknet.

35 Der hydrierte Kautschuk wurde 10 gew.-%ig in Methylcyclohexan gelöst. Nach Titration der Verunreinigungen wurden 100 Teile der Lösung mit 90 Teilen Styrol versetzt. Diese Mischung wurde mit einer Geschwindigkeit von 5 l/h in den Reaktor gepumpt und unter Zuführung von 80 ml/h 1 gew.-%iger sec. Butyllithiumlösung bei 40 90°C polymerisiert. Der Abbruch der lebenden Kettenenden wurde wie in Beispiel 1 beschrieben mit Isopropanol durchgeführt.

## Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Poly-  
styrol-Formmassen durch kontinuierliche anionische Polymeri-  
sation von Styrolmonomeren in Gegenwart eines Kautschuks in  
einer Reaktionszone, dadurch gekennzeichnet, daß man die Po-  
lymerisation oberhalb des Phaseninversionspunktes vornimmt,  
indem man kontinuierlich eine kautschukhaltige Styrol-Lösung  
einem Reaktionsgemisch zuführt, dessen Polymergehalt oberhalb  
des Phaseninversionspunkts liegt und als Kautschuk einen Sty-  
rol-Butadien-Blockkautschuk oder eine Mischung eines Styrol-  
Butadien-Blockkautschuks mit einem Polybutadien-Kautschuk  
einsetzt, deren Styrolgehalt bezogen auf die Gesamtmenge des  
eingesetzten Kautschuks bzw. der eingesetzten Kautschukmi-  
schung, zwischen 10 und 90 Gew.-% liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Styrol-Gehalt des Blockcopolymeren, bezogen auf die gesamte  
Kautschukmenge größer als 8 Gew.-% ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  
Blockcopolymere Styrol-Butadien-Blockkautschuke verwendet  
werden, die Blöcke bzw. Blockfolgen des Aufbaus  $(S-B)_n$  auf-  
weisen, wobei n für eine ganze Zahl von 1 oder mehr und wobei  
S und B für einen aus Styrol, einem Derivat des Styrols oder  
1,1-Diphenylethylen bzw. einem Dien aufgebauten Block steht  
oder lineare Blockcopolymere des Typs S-B-S oder B-S-B.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Blockcopolymeren anstelle oder zusätzlich zu mindestens einem  
Block B oder S mindestens einen Block (S/B) enthalten, der  
aus statistisch verteilten Einheiten des Styrolmonomeren und  
eines Dienmonomeren besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Reaktionszone aus einem Rührkessel besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Reaktionszone aus einem Rührkessel besteht, dem ein stati-  
scher Mischer nachgeschaltet ist.

9

7. Schlagzäh modifizierte Polystyrol-Formmasse auf der Grundlage eines Styrolpolymeren mit darin teilchenförmig dispergiertem Kautschuk, wie sie nach dem Verfahren des Anspruchs 1 erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Restgehalt an Monomeren kleiner als 30 ppm ist und die Formmasse keine cyclischen Oligomeren (Dimere und Trimere vom Typ des Phenyltetra-  
5 lins) enthält.
8. Formmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die  
10 als Kautschuk eingesetzten Blockcopolymeren und Polydiene hydriert sind.
9. Formmasse nach Anspruch 7, enthaltend einen Polyphenylen-ether.
- 15 10. Verwendung einer thermoplastischen Formmasse nach einem der Ansprüche 7 bis 9 zur Herstellung von Folien, Platten und Formkörpern.

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 95/04810

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup>. C08F 279/02, C08F 287/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup>. C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A1, 0417310 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO. LTD.), 20 March 1991 (20.03.91), Abstract	1-10
A	WO, A1, 8502406 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 6 June 1985 (06.06.85), claims 1,5	1-10
A	DE, B2, 2632235 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.), 26 February 1981 (26.02.81), Claim 1	1-10
A	US, A, 5017660 (YASUO HATTORI ET AL), 21 May 1991 (21.05.91), Abstract	1-10
A	US, A, 3903202 (DON E. CARTER ET. AL), 2 September 1975 (02.09.75)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  21 March 1996 (21.03.96)	Date of mailing of the international search report  19 April 1996 (19.04.96)
---	--

Name and mailing address of the ISA/  European Patent Office Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.
---	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

05/02/96

International application No.	
PCT/EP 95/04810	

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP-A1- 0417310	20/03/91		JP-A- 3007708 JP-B- 7014989 US-A- 5244977 WO-A- 9010656	14/01/91 22/02/95 14/09/93 20/09/90
WO-A1- 8502406	06/06/85		AU-B,B- 565023 AU-A- 3577384 CA-A- 1233285 DE-A- 3485476 EP-A,A,A 0143500 JP-B- 6035500 JP-T- 61500497 NL-A- 8304029	03/09/87 30/05/85 23/02/88 05/03/92 05/06/85 11/05/94 20/03/86 17/06/85
DE-B2- 2632235	26/02/81		BE-A,A- 844360 FR-A,B- 2322886 GB-A- 1514005 JP-C- 983064 JP-A- 52021095 JP-B- 54019031 NL-A- 7608030	16/11/76 01/04/77 14/06/78 22/01/80 17/02/77 12/07/79 25/01/77
US-A- 5017660	21/05/91		DE-D,T- 3853600 EP-A,A,A 0302505 EP-A- 0475461 ES-T- 2070836 JP-A- 1038402 JP-C- 1815099 JP-B- 5020442 JP-A- 1090208 JP-C- 1697865 JP-B- 3064524	18/01/96 08/02/89 18/03/92 16/06/95 08/02/89 18/01/94 19/03/93 06/04/89 28/09/92 07/10/91
US-A- 3903202	02/09/75		AU-A- 7342874 BE-A,A- 820079 CA-A- 1039437 DE-A- 2444650 FR-A,B- 2243968 GB-A- 1467693 JP-C- 1186559 JP-A- 50058189 JP-B- 58018362	25/03/76 18/03/75 26/09/78 20/03/75 11/04/75 16/03/77 20/01/84 20/05/75 12/04/83

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/04810

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

**IPC6: C08F 279/02, C08F 287/00**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

**IPC6: C08F**

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A1, 0417310 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO.LTD.), 20 März 1991 (20.03.91), Zusammenfassung --	1-10
A	WO, A1, 8502406 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 6 Juni 1985 (06.06.85), Ansprüche 1,5 --	1-10
A	DE, B2, 2632235 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.), 26 Februar 1981 (26.02.81), Anspruch 1 --	1-10
A	US, A, 5017660 (YASUO HATTORI ET AL), 21 Mai 1991 (21.05.91), Zusammenfassung --	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

Siehe Anhang Patentfamilie.

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam einzusehen ist
- "B" älteres Dokument, das jedoch erst um oder nach dem internationale Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mögliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausweitung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationale Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationale Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipps oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19.04.96

21 März 1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde :



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel: (-31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (-31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

BARBRO NILSSON

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04810

## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US, A, 3903202 (DON E. CARTER ET AL), 2 September 1975 (02.09.75) --- -----	1-10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
 05/02/96

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04810

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0417310	20/03/91	JP-A- JP-B- US-A- WO-A-	3007708 7014989 5244977 9010656	14/01/91 22/02/95 14/09/93 20/09/90
WO-A1- 8502406	06/06/85	AU-B,B- AU-A- CA-A- DE-A- EP-A,A,A- JP-B- JP-T- NL-A-	565023 3577384 1233285 3485476 0143500 6035500 61500497 8304029	03/09/87 30/05/85 23/02/88 05/03/92 05/06/85 11/05/94 20/03/86 17/06/85
DE-B2- 2632235	26/02/81	BE-A,A- FR-A,B- GB-A- JP-C- JP-A- JP-B- NL-A-	844360 2322886 1514005 983064 52021095 54019031 7608030	16/11/76 01/04/77 14/06/78 22/01/80 17/02/77 12/07/79 25/01/77
US-A- 5017660	21/05/91	DE-D,T- EP-A,A,A- EP-A- ES-T- JP-A- JP-C- JP-B- JP-A- JP-C- JP-B-	3853600 0302505 0475461 2070836 1038402 1815099 5020442 1090208 1697865 3064524	18/01/96 08/02/89 18/03/92 16/06/95 08/02/89 18/01/94 19/03/93 06/04/89 28/09/92 07/10/91
US-A- 3903202	02/09/75	AU-A- BE-A,A- CA-A- DE-A- FR-A,B- GB-A- JP-C- JP-A- JP-B-	7342874 820079 1039437 2444650 2243968 1467693 1186559 50058189 58018362	25/03/76 18/03/75 26/09/78 20/03/75 11/04/75 16/03/77 20/01/84 20/05/75 12/04/83

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**